

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Takao INOUE et al.

Serial No.: Not yet assigned

Art Unit: Not yet assigned

Filed: February 26, 2004

Examiner: Not yet assigned

For: NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

Customer No.: 20374

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

February 26, 2004

Sir:

The benefit of the filing date of each of the following prior foreign applications is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2003-053550, filed February 28, 2003, and Japanese Patent Application No. 2003-067157, filed March 12, 2003

In support of this claim, the requisite certified copy of each of said original foreign applications is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these documents.

NEW U.S. PATENT APPLN.
CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

In the event any fees are required, please charge our Deposit
Account No. 111833.

Respectfully submitted,
KUBOVCIK & KUBOVCIK



Keiko Tanaka Kubovcik
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. MAM-038
The Farragut Building
Suite 710
900 17th Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 887-9023
Fax: (202) 887-9093
KTK/jbf

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月28日
Date of Application:

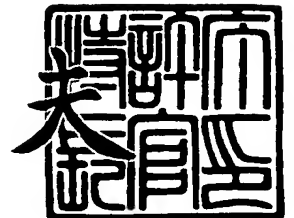
出願番号 特願2003-053550
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-053550]

出願人 三洋電機株式会社
Applicant(s):

2004年 1月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3108339

【書類名】 特許願

【整理番号】 NPX1030002

【提出日】 平成15年 2月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 井上 尊夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 藤本 正久

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 板谷 昌治

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102133

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ化炭素を活物質として含む正極と、カルシウムを活物質とする負極と、カルシウムのイミド塩またはカルシウムのスルホン酸塩を含む電解質とを具備したことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 2】 前記カルシウムのイミド塩が、カルシウムのスルホニルイミド塩であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質電池。

【請求項 3】 前記カルシウムのスルホニルイミド塩が、カルシウムのアルキルスルホニルイミド塩であることを特徴とする請求項 2 に記載の非水電解質電池。

【請求項 4】 前記電解質が、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドカルシウム $\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$ を含むことを特徴とする請求項 3 に記載の非水電解質電池。

【請求項 5】 前記カルシウムのスルホン酸塩が、カルシウムのアルキルスルホン酸塩であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質電池。

【請求項 6】 前記カルシウムのアルキルスルホン酸塩が、トリフルオロメタンスルホン酸カルシウム $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ であることを特徴とする請求項 5 に記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質電池にかかり、特にカルシウムを活物質とする非水電解質電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、高エネルギー密度の二次電池として、非水電解液を使用し、リチウムイオンを正極と負極との間で移動させて充放電を行うようにした非水電解質二次電池の研究が盛んに行われている。

【0003】

近年、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器等に用いられる電池として、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な合金もしくは炭素材料、珪素材料などを負極活物質とし、層状のコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、あるいはスピネル型のマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 等のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質材料とするとともに、エチレンカーボネートやジエチルカーボネートなどの有機溶媒に LiBF_4 や LiPF_6 等のリチウム塩からなる電解質を溶解させたものを用いたリチウムイオン電池で代表される非水電解質電池は、小型軽量でかつ高容量で充放電可能な電池として実用化が期待されている。

【0004】

また、フッ化炭素を正極活物質として用い、リチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属よりなる負極と、非水電解質とを用いた電池も提案されている（特許文献1参照）

【0005】

その一方で、エネルギー密度という観点から、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属あるいはアルミニウムなどの軽金属を負極活物質として用いる研究が行われている。

【0006】

イオン伝導媒体としてリチウムイオンに代えてカルシウムイオンを用いた場合、反応電子数が大きくまた安価であるという利点がある。

【0007】

【特許文献1】

特公昭48-25566号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

このようにカルシウムイオンを活物質として用いた電池も提案されているものの、実際に実現されているカルシウムイオンを活物質として用いた電池は、過塩素酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$) などの過塩素酸塩を電解質として用いたものであった。

【0009】

しかし過塩素酸カルシウムは過酸化物の塩であり、化学的に不安定であって酸素を放出し易い性質をもっているため、実際に電解質として用いるには危険性が高く、このようなカルシウムの過酸化物塩を電解質として用いた非水電解質電池は、実用に供し得る程度のもものではなかった。

【0010】

本発明は、前記実情に鑑みてなされたもので、高容量で、安全性の高い非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

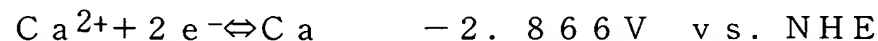
そこで、本発明の非水電解質電池は、フッ化炭素を活物質として含む正極と、カルシウムを活物質とする負極と、カルシウムのイミド塩またはカルシウムのスルホン酸塩を含む電解質とを具備したことを特徴とする。

【0012】

かかる構成によれば、電解質として、過酸化物系ではなく、化学的に安定な物質であるカルシウムのイミド塩またはカルシウムのスルホン酸塩を用いているため、安全で高容量の非水電解質電池を提供することが可能となる。なお、非水電解質としてカルシウムのイミド塩またはカルシウムのスルホン酸塩を有機溶媒に溶解した形態であるのが望ましいが、カルシウムのイミド塩またはカルシウムのスルホン酸塩からなる固体電解質の形態であってもよい。

【0013】

カルシウムイオンの酸化還元電位は、以下に示すように、標準水素電極基準（Normal hydrogen electrode, NHE）に対して -2.866 V と低い。また Ca イオン1モルの酸化あるいは還元に対して電子は2モル移動するため高エネルギー密度が期待できるイオン種である。



活物質として用いられるフッ化炭素は、 C_xF （ $x = 1 \sim 9$ ）を用いることにより活物質の利用効率が高く、電位が平坦性に優れた高容量の正極活物質である。例えば正極に CF （ $x = 1$ ）を用いると、理論容量密度で約 865 mA h/g

の高容量を期待することができる。

【0014】

また、本発明の非水電解質電池は、前記電解質が、カルシウムのスルホニルイミド塩を含むものを含み、これにより、安全かつ高容量の電池を実現することができる。

【0015】

前記カルシウムのスルホニルイミド塩としては、カルシウムのアルキルスルホニルイミド塩が望ましい。

【0016】

また、このカルシウムのアルキルスルホニルイミド塩としては、 $\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_2$ 、 $\text{Ca}[(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}]_2$ 、 $\text{Ca}[(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}]_2$ 、 $\text{Ca}[(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2]_2$ から選択される少なくとも1種を含むのが望ましい。

【0017】

さらにまた、前記電解質としては、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドカルシウム $\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$ を含むものが特に望ましい。

【0018】

また、前記スルホン酸塩としては、アルキルスルホン酸塩が望ましい。

【0019】

また、このアルキルスルホン酸塩としては、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3)_2$ から選択される少なくとも1種を含むのが望ましい。

【0020】

また、前記電解質が、トリフルオロメタンスルホン酸カルシウム $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ を含むものがさらに望ましい。

【0021】

ここで、カルシウムのイミド塩あるいはスルホン酸塩は、一種類で使用しても

よいが、また二種類以上を組み合わせ使用してもよい。なおこの電解質は有機溶媒に0.1から1.5M、好ましくは0.5～1.5Mの濃度で溶解されて使用される。

この濃度を用いることにより、実験結果から安定で高容量の電池を提供できることがわかっている。

【0022】

非水電解質で用いられる有機溶媒（非水溶媒）としては、環状エステル、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステルなどのエステル類、環状エーテル、鎖状エーテル、ニトリル類、アミド類などがあげられる。環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどがあげられ、これらの水素の一部または全部をフッ素化されているものも用いることが可能で、トリフルオロプロピレンカーボネートやフルオロエチルカーボネートなどがあげられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなどがあげられ、これらの水素の一部または全部をフッ素化されているものも用いることが可能である。エステル類としては酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチラクトンなどがあげられる。上記の環状エーテル類としては1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,4-ジオキサン、1,3,5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1,8-シネオール、クラウンエーテルなどがあげられる。また、鎖状エーテルとしては、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、o-ジメトキシベンゼン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル

、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテルから選択される少なくとも1種を用いることができる。ニトリル類としては、アセトニトリル類、アミド類としてはジメチルホルムアミドなどである。また、これらを2種以上混合した混合溶媒も有効である。

【0023】

また、カルシウムを活物質とする負極すなわちカルシウムを吸蔵または放出可能な負極材料としては、炭素、珪素、カルシウム金属、カルシウム合金のうち少なくとも1種を含むものが望ましい。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しつつ詳細に説明する。

まず、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドカルシウム $\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$ をプロピレンカーボネート（PC）、 γ -ブチラクトン（ γ -BL）およびエチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）の混合溶媒（体積比 EC:DMC=50:50）に溶解させた非水電解質の導電率を測定した。その結果を表1に示す。

【0025】

一方、同様に、トリフルオロメタンスルホン酸カルシウム $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ についても、プロピレンカーボネート（PC）、 γ -ブチラクトン（ γ -BL）およびエチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）の混合溶媒に溶解させた非水電解質の導電率を測定した。

【0026】

この結果を次表1に示す。この結果カルシウムのイミド塩である $\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$ は、カルシウムのスルホン酸塩である $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ に比べ導電率が高く、前者の方が優れている。

【0027】

【表 1】

塩	導電率 (mS/cm)	
	$\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$	$\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$
PC	2.42	2.15
γ -BL	6.55	1.0
EC:DMC=50:50	7.59	3.9

これらの実験結果から、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ よりも、 $\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$ のほうが、導電率が高い。従って本発明の電池には、カルシウムのスルホン酸塩よりも、カルシウムのイミド塩が好適である。

【0028】

(実施例 1)

1. 正極の作製

活物質としてのフッ化炭素 (CF)、導電剤としての炭素、結着剤としてのポリフッ化ビリニデン (PVDF) をそれぞれ重量比 90:5:5 で混合し、合剤とし、これに N-メチル-2-ピロリドンを加えスラリーを調製した。

【0029】

次いで、このスラリーを、正極集電体としてのアルミニウム箔の片面にドクターブレード法により塗布し、真空下において 110℃ で乾燥し、NMP を蒸散させ、正極 (フッ化炭素を活物質として含む正極) を形成した。

【0030】

2. 負極の作製

カルシウム金属板を所定の大きさにカットし、カルシウム金属 (Ca) からなる対極としての負極 (カルシウムを活物質とする負極) を作成した。

また、リチウム金属板を所定の大きさにカットし、リチウム金属からなる参照極を用意した。

【0031】

3. 非水電解質の調製

トリフルオロプロピレンカーボネート溶媒に、電解質として 1 モル/リットルの、ビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミドカルシウム $\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3\text{S}$

$\text{O}_2)_2]_2$ (カルシウムのイミド塩) を溶かして非水電解質を調製した。

【0032】

4. 試験セルの作製

上述のようにして作製した正極にリードを取り付け、作用極としての正極 12 a とし、上述のようにして作製された負極にリードを取り付け、対極としての負極 11 とし、上述のようにして作製された参照極 13 とし、上記非水電解質 14 を試験セル容器 10 内に注液して図 1 に示すような試験セルを形成した。15 はセパレータである。

【0033】

5. 試験

上述のようにして作製した試験セルを、室温で電流密度 0.025 mA/cm^2 の定電流で参照極 13 に対する正極 12 a の電位が $0.3 \text{ V (vs. Li/Li+)}$ になるまで定電流放電を行った。

このときの放電曲線を図 2 に示す。この放電曲線から、 20 mAh/g 程度までは安定した放電電位を得ることが可能であることがわかる。

【0034】

(実施例 2)

次に本発明の第 2 の実施例として、トリフルオロプロピレンカーボネートに代えて、γ-ブチラクトン溶媒に、電解質として 1 モル/リットルの、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドカルシウム $\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$ を溶かして非水電解質を調製した他は、前記実施例 1 と同様にして非水電解質を調製した。

【0035】

そして他は前記実施例 1 と同様にしてセルを組み立てた。

電流密度 0.025 mA/cm^2 で Li/Li+ 電位に対して 0.5 V まで定電流放電を行った。その放電曲線を図 3 に示す。この放電曲線から、 300 mAh/g 程度までは安定した放電電位を得ることが可能であることがわかる。

【0036】

また、前記実施の形態では、非水電解質として、室温熔融塩および有機溶媒に

電解質を溶解させた非水電解質を用いた非水電解質電池に適用した例について説明したが、固体電解質を用いたポリマー電池（高分子固体電解質電池）に適用することも可能である。

【0037】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、イミド系あるいはスルホン酸系の電解質を用いることにより安全で高容量の非水電解質電池を形成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例の非水電解質電池の試験セルを示す斜視図である。

【図2】

本発明実施例1の試験セルの放電曲線を示す図である。

【図3】

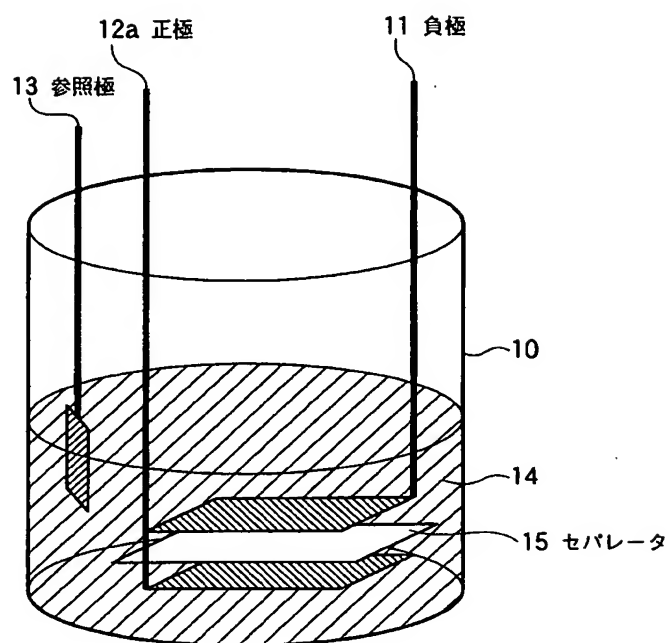
本発明実施例2の試験セルの放電曲線を示す図である。

【符号の説明】

- 10 試験セル容器
- 11 負極
- 12a 正極
- 13 参照極
- 14 非水電解質
- 15 セパレータ

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】

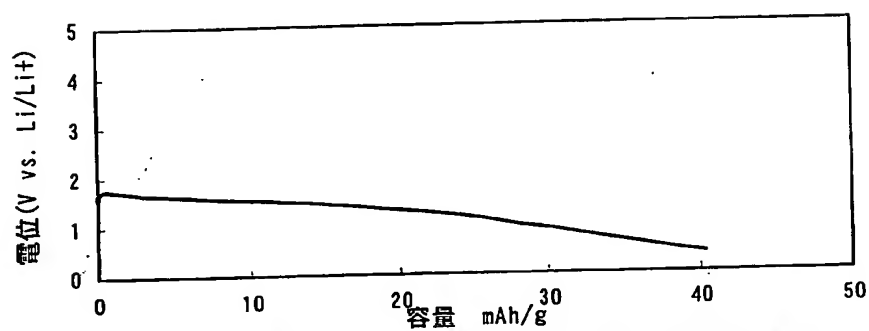
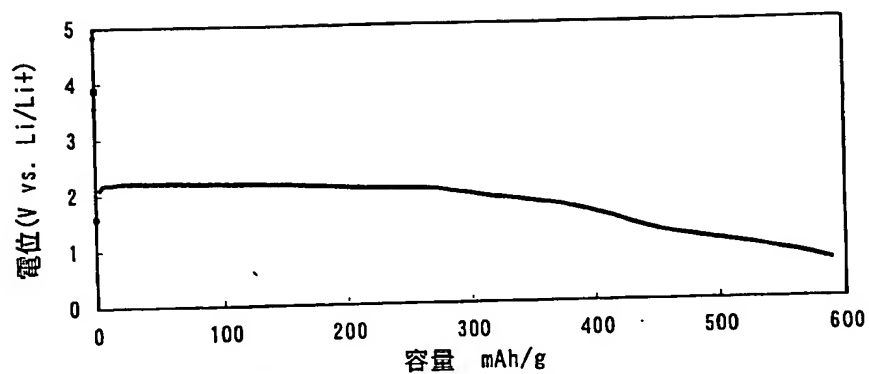


図2 フッ化炭素の放電曲線 トリフルオロプロピレンカーボネートを用いた場合

【図 3】

図3 フッ化炭素の放電曲線 γ -ブチロラクトンを用いた場合

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は前記実情に鑑みてなされたもので、高容量で、安全性の高い非水電解質電池を提供する。

【解決手段】 この非水電解質電池は、フッ化炭素を活物質として含む正極と、カルシウムを活物質とする負極と、カルシウムのイミド塩またはスルホン酸塩を含む電解質とを具備したことを特徴とする。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 5 3 5 5 0

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 8 8 9]

1 . 変更年月日

1 9 9 3 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

氏 名

三洋電機株式会社